

激光诱导击穿光谱对蕹菜中Pb元素定量分析研究

黎文兵 刘木华 黄林 陈添兵 何秀文 欧阳静怡 姚明印*

江西农业大学生物光电及应用重点实验室, 江西 南昌 330045

摘要 果蔬重金属污染日趋严重,急需发展一种绿色快速无损检测技术。激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种新兴的快速检测技术,为了验证LIBS检测蔬菜中重金属含量的可行性,以新鲜蕹菜为样品,应用共轴双脉冲LIBS对比分析了有无Pb污染的蕹菜菜叶的特征光谱。实验选取铅405.78 nm处的特征谱线作为分析谱线,对7个样品的发射光谱进行研究,并得到了铅元素真实浓度与其LIBS强度拟合曲线,相关系数为0.9857。定标模型浓度预测的相对误差在0.928%~15.05%之间,平均为8.31%,而高浓度污染的测量相对误差均低于3%。试验结果表明,LIBS用于定量分析蕹菜中重金属元素含量是可行的。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;重金属;蕹菜;定量分析

中图分类号 TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.093001

Quantitative Analysis of Pb in Ipomoea Aquatica by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Li Wenbing Liu Muhua Huang Lin Cheng Tianbing He Xiuwen
Ouyang Jingyi Yao Mingyin

*Optics-Electrics Application of Biomaterials Laboratory, Jiangxi Agricultural University,
Nanchang, Jiangxi 330045, China*

Abstract There is an urgent need to develop a rapid on-site green detection technology for the growing heavy metal pollution of fruit and vegetables. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an emerging technology in detecting material composition. In order to verify the feasibility of the detection of heavy metals in leafy vegetables by LIBS this article discusses the application of LIBS to quantitatively analyze trace elements theoretically. With fresh ipomoea aquatica as the sample, the spectra with and without Pb pollution are analyzed using coaxial double pulse LIBS device. Pb 405.78 nm is selected as the spectral line of Pb, seven samples emission spectra are detected, and fitting curve is obtained, the correlation coefficient is 0.9857. Relative error of predicted concentration from calibration model is between 0.928%~15.05%, with an average of 8.31%, and when in high pollution level it is less than 3%. The test results show that, the feasibility of LIBS detecting heavy metal elements in ipomoea aquatica is proved.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; heavy metal; ipomoea aquatica; quantitative analysis

OCIS codes 300.6360; 300.6365; 300.6210; 140.3440

1 引言

蔬菜是人们日常饮食中必不可少的食物之一,它可提供人体所必需的多种维生素和矿物质。据国际粮

收稿日期: 2014-01-15; 收到修改稿日期: 2014-03-04; 网络出版日期: 2014-08-19

基金项目: 国家自然科学基金(31271612)、江西省教育厅科技计划(GJJ12249)、江西省学术带头人计划(09004004)、江西省研究生创新基金(YC2013-S116)

作者简介: 黎文兵(1990—),男,硕士研究生,主要从事农产品光学无损检测技术方面的研究。

E-mail: wenbing724871493@163.com

导师简介: 刘木华(1969—),男,博士,教授,主要从事光学无损检测技术方面的研究。E-mail: suikelmh@sohu.com

*通信联系人。E-mail: mingyin800@126.com

农组织 1990 年统计,人体必需的维生素 C 的 90%、维生素 A 的 60% 来自蔬菜。此外,蔬菜中还有多种植物化学物质,如:类胡萝卜素、二丙烯化合物、甲基硫化物等,这些都是人们公认的对健康有益的成分。

由于交通便利,城市郊区是重要的蔬菜生产基地,但是该地带往往毗邻工业生产区、污水灌溉区以及交通主干道,容易受到工业“三废”、汽车尾气、城市居民的生活垃圾及农药肥料等重金属来源的污染,重金属通过蔬菜,在人体内富集进而影响人们的身体健康。研究发现,许多城市郊区生长的蔬菜特别是叶菜类蔬菜中的 Cd、Hg、As、Cr、Pb 等重金属元素含量超标或接近临界值^[1-2]。因此,对蔬菜重金属元素进行有效检测,以确保食用安全非常重要。

目前,蔬菜重金属污染物的检测仍以现场采样、实验室化学分析方法为主,常用的如原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等,这些方法虽然检测灵敏度高,但现场检测能力不强,需要依赖实验室对样品进行化学消解等复杂的预处理过程,对操作人员的熟练程度和技能要求高,且仪器昂贵。现代食品安全要求绿色、快速地对食品中有害物质进行检测,所以急需发展一种简便、快速的蔬菜重金属污染物检测新方法。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是利用高功率脉冲激光聚焦到样品表面激发等离子体,通过直接观察等离子体中的原子或离子光谱来实现对样品中元素的种类和含量进行分析。与传统的化学检测手段相比,LIBS 技术检测装备操作简便、分析时间短、无须对样品进行化学预处理且可同时分析多种元素,可以实现快速、环保、无接触和在线探测,是一种有发展前景的绿色元素分析技术。该技术已被广泛用于土壤^[3-5]、水质^[6-7]、细菌^[8]、爆炸物^[9]等各种形态物质的微量元素检测以及远程探测^[10]。

目前 LIBS 在食品安全检测领域的研究也越来越多,具有代表性的如 Kim 等^[11]检测了糙米中的 Mg、Ca、Na 和 K,得到的检测限分别为 7.54、1.76、4.19、6.70 mg/kg;徐媛等^[12]检测了牛奶中的 Na 元素,回归模型的相关系数达到了 0.97 以上;Scholtes-Timmerman 等^[13]检测了面包中的 Na 元素,证明 LIBS 是一种快速且简单的确定烤面包中 Na 元素分布的方法;Lei 等^[14]应用时间分辨 LIBS 研究了新鲜土豆中微量元素 Mg、Ca、Mn、Fe 等的激光诱导等离子体特性;陈添兵等^[15]在含铅量较低和较高两种情况下对脐橙样品含铅量进行检测,得到的光谱强度与浓度之间的线性关系的拟合度分别为 0.95 和 0.98,检测限为 7.986 $\mu\text{g/g}$ 。对于叶菜类蔬菜中重金属元素的 LIBS 检测鲜有报道。铅(Pb)易通过土壤、空气、化肥、农药等介质富集到蔬菜中,鉴于此,课题组以城市郊区蔬菜种植基地的蕹菜(又名空心菜)为研究对象,探讨 LIBS 对蔬菜中 Pb 元素的检测效果。

2 材料与方法

2.1 样品制备

实验所用新鲜蕹菜购自江西农业大学农贸市场(由南昌市郊扬子洲乡蔬菜生产基地提供),选取近似同样大小的叶片,用去离子水洗净表面的杂质,自然风干备用。配置 7 个体积分数范围在 0.01%~0.29% 之间的硝酸铅溶液各 400 mL,称取 2 g 左右备用叶子放入配好的溶液中浸泡 30 h 后取出,再用去离子水洗净叶子表面残留的溶液,然后自然风干。

2.2 实验装置

实验装置示意图如图 1 所示。采用的是 1064 nm 波长的 Nd:YAG 共轴双脉冲激光器(北京 Beamtech 公司,中国),单脉冲最大能量为 300 mJ,能量稳定性低于 3%,脉冲宽度为 6~8 ns,重复频率为 1~15 Hz 可调。激光经过焦距为 100 mm 的聚焦透镜聚焦到样品表面上,产生的等离子体信号通过穿孔反射镜和焦距为 100 mm 的凸透镜会聚到光纤探头上,进而由快触发式八通道光纤光谱仪(AvaSpec-2048FT-8RM 型,Avantes 公司,荷兰)分光探测,最后将数据传输至计算机,进而用 AvaSoft 软件对光谱进行分析。其中,光谱仪内部集成 2048 pixel 的 CCD 探测器,用于探测光谱信号,光谱仪八个通道的探测波长范围分别是 200~317 nm, 315~417 nm, 415~499 nm, 497~565 nm, 563~673 nm, 671~750 nm, 748~931 nm, 929~1050 nm,其分辨率分别为 0.09, 0.07, 0.06, 0.08, 0.08, 0.12, 0.13, 0.11 nm。DG645 数字脉冲延迟发生器(Stanford Research Systems 公司,美国)用来控制双脉冲之间的脉冲延时以及第二束脉冲到开始采集信号的采集延时,由于这两个延迟时间对于光谱质量有重要影响,而且对于样品及实验条件的微小变化都很敏感,因此,脉冲延迟发生器的作用至关重要。

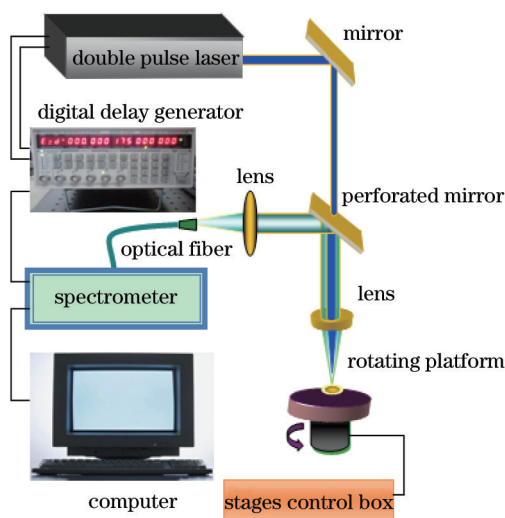


图1 实验装置示意图

Fig.1 Experimental setup diagram

2.3 LIBS 实验

将待测菠菜叶片平整地固定在玻璃板上,放置在由 SC300 系列位移控制器(北京卓立汉光仪器有限公司,中国)控制的旋转平台上,使得每次激光烧蚀脉冲冲击打样品表面不同微小区域,避免样品过烧蚀,以提高光谱质量。采用单次脉冲能量均为 180 mJ 的共轴双脉冲激光进行实验,频率为 2 Hz,第一束激光脉冲打在样品表面,将烧蚀 100 μm 左右厚的样品,并形成等离子体,100 ns 后第二束脉冲打在同样的地方,使等离子体光谱增强,光谱仪 CCD 在第二束脉冲激光激发后 3 μs 开始测量,积分时间是 1.1 ms。实验结果记录了每个样品 5 幅 LIBS 光谱,每幅光谱均是 20 个激光脉冲作用在样品表面不同点的平均结果。

2.4 样品中 Pb 真实浓度检测

将 LIBS 检测后的样品剪碎,分别放入 150 mL 的锥形瓶,各滴加 20 mL 优级纯硝酸和 5 mL 高氯酸,放置 12 h 后,再应用国家标准规定的湿法消解方法^[10]对菠菜叶片进行预处理,消解至瓶中液体无色透明或略带黄色为止,用去离子水定容至 50 mL,每个样品做三个重复。然后应用原子吸收光谱法(AAS)测定各样品中 Pb 元素的真实浓度。

3 结果与讨论

3.1 定性分析

图 2 是原始新鲜菠菜叶片和经过实验室污染处理后的叶片在 360~410 nm 波长范围的 LIBS 光谱图。结

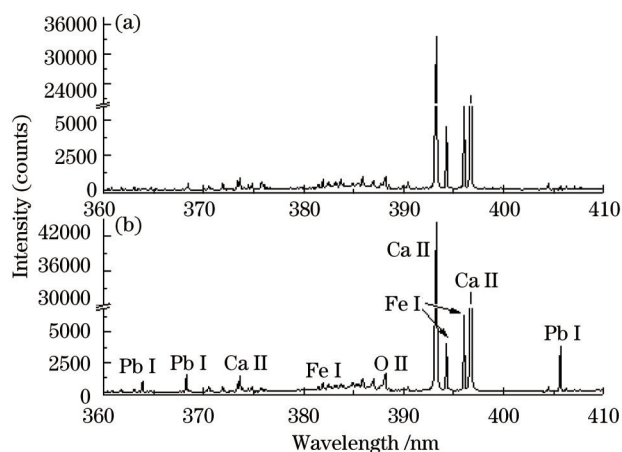


图2 新鲜菠菜菜叶在 360~410 nm 范围 LIBS 光谱。(a)无污染;(b) Pb 污染

Fig.2 LIBS spectra of fresh water spinach leaves in the range of 360~410 nm. (a) No pollution; (b) polluted by Pb

合美国 NIST 原子光谱数据库^[17] 和实验室标定的特征谱线,可以看出,菠菜叶中含有较多的 Fe、Ca、Mg、K、Na 等矿质元素,受污染菠菜中 Pb 元素谱线明显,而无污染样品中则探测不到 Pb。表 1 给出了 360~410 nm 范围 Pb 污染菠菜主要元素的 LIBS 光谱特征谱线等信息,说明采集到的光谱分辨率在仪器允许范围内。

表 1 样品 360~410 nm 处元素特征谱线

Table 1 Elements characteristic lines at 360~410 nm of the sample

Wavelength observed /nm	Element symbol	Wavelength (NIST) /nm	Difference /nm
363.8823	Pb I	363.9568	0.0745
368.2678	Pb I	368.3462	0.0784
373.6799	Ca II	373.690	0.0101
383.6565	Fe I	383.63301	0.02349
388.1928	O II	388.2192	0.0264
393.2632	Ca II	393.366	0.1028
394.2608	Fe I	394.24397	0.01683
396.0156	Fe I	396.02789	0.01229
396.8196	Ca II	396.847	0.0274
405.7099	Pb I	405.7807	0.0708

3.2 选择分析谱线

图 3 记录的是 360~410 nm 波长范围内受污染样品的等离子体光谱图,可以看出 Pb 元素的特征谱线有 363.9568、368.346、405.78 nm 三处。其中,405.78 nm 的 Pb 元素原子谱线附近干扰谱线少,且其强度相对较高,故选择 Pb I 405.78 nm 作为铅元素分析谱线。

3.3 定标曲线

AAS 测定无污染菠菜叶片中 Pb 元素含量为 0.2 $\mu\text{g/g}$,符合 GB 2762-2005 规定叶菜类蔬菜含铅元素最高限 0.3 $\mu\text{g/g}$ 的标准;受污染样品中 Pb 元素含量在 1821~6556 $\mu\text{g/g}$ 范围。可以看出,样品中 Pb 元素浓度比配置的溶液浓度高出很多,说明菠菜叶片对 Pb 元素具有极强的富集作用。

建立 Pb 元素真实浓度和谱线强度定标曲线,如图 4 所示,其线性相关系数为 0.9857。由定标曲线获取样品预测浓度和相对误差如表 2 所示,可以看出,定标模型浓度预测的相对误差在 0.928%~15.05%之间,平均为 8.31%。而且,三个高浓度样品的预测误差均在 3%以下,说明应用该方法在高浓度样品的检测中准确度更好。

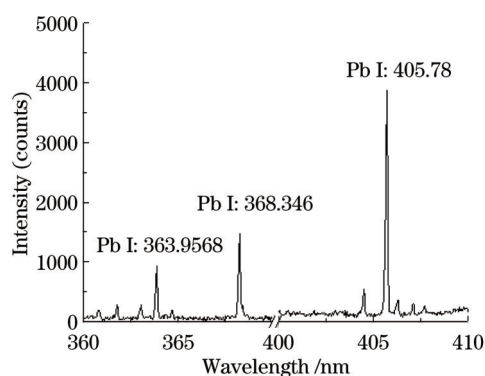


图 3 受污染菠菜样品的 Pb 元素特征谱图

Fig.3 Characteristic spectra of Pb in polluted water spinach sample

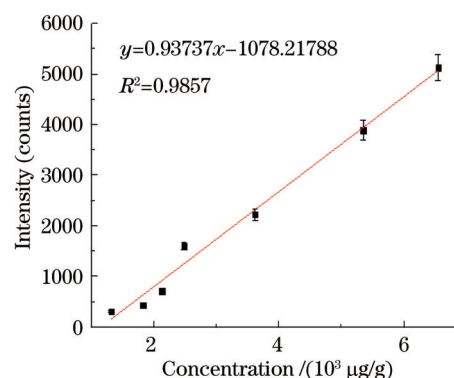


图 4 Pb405.78 nm 分析线的定标曲线

Fig.4 Calibration curve of line Pb 405.78 nm

表2 定标模型浓度预测的相对误差

Table 2 Relative error of concentration predicted by calibration model

Sample	1	2	3	4	5	6	7
Concentrations measured by AAS /(mg/g)	1.315	1.821	2.129	2.481	3.621	5.351	6.556
Concentrations predicted /(mg/g)	1.476	1.607	1.905	2.859	3.522	5.292	6.616
Relative error /%	12.23	11.74	10.51	15.05	2.74	1.09	0.923

4 结 论

本实验以新鲜蔬菜叶片为例,对比研究了有无Pb污染的光谱特征,并获得了受Pb污染的蔬菜菜叶LIBS光谱的详细信息。选取405.78 nm作为Pb的原子发射光谱的分析谱线,在定量研究中,Pb元素真实浓度与其LIBS光谱强度的相关系数达到了0.9857,定标模型浓度预测的相对误差在0.928%~15.05%之间,平均为8.31%,说明利用LIBS技术检测叶菜中的重金属具有一定的可行性,尤其是对重度污染的检测效果好。

本工作主要是为了验证LIBS检测新鲜蔬菜中重金属元素的可行性,是在固定实验参数条件下进行的,对于影响光谱质量的条件,如激光能量、脉冲间延时、等离子体采集延时、积分时间、收光角度等参数没有做系统的优化,下一步的工作将在系统参数优化基础上,着重提升检测的稳定性和灵敏度。此外,实验室污染处理后的蔬菜中Pb元素含量较高,蔬菜是否对Pb元素具有极强的富集作用,将对其进行进一步的研究。力争在LIBS参数优化基础上,对现场采集的污染严重蔬菜样品做到精准检测。

参 考 文 献

- Yuan Siping, Sun Xiuping, Ji Aimin, *et al.*. Analysis of heavy metal pollution of vegetable in some Chinese cities [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2013, 41(1): 247-248.
袁思平, 孙绣华, 纪爱民, 等. 我国部分大中城市蔬菜中重金属污染状况分析[J]. *安徽农业科学*, 2013, 41(1): 247-248.
- Qin Lijuan, Zhang Boyao, Wang Wanxiong. A surey of heavy matal concentrations in leaf vegetables in lanzhou and their potential risks to human health [J]. *Journal of Gansu Sciences*, 2013, 25(2): 35-39.
秦丽娟, 张伯尧, 王万雄. 兰州市叶菜类蔬菜中重金属含量及健康风险分析[J]. *甘肃科学学报*, 2013, 25(2): 35-39.
- Pareja J, López S, Jaramillo D, *et al.*. Laser ablation-laser induced breakdown spectroscopy for the measurement of total elemental concentration in soils [J]. *Appl Opt*, 2013, 52(11): 2470-2477.
- Chen Jinzhong, Chen Zhenyu, Ma Ruiling, Effect of spatial confinement of carbon sheets on the soil plasma radiation characteristics [J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40 (1): 0115002.
陈金忠, 陈振玉, 马瑞玲, 等. 碳片的空间约束对土壤等离子辐射特性的影响[J]. *中国激光*, 2013, 40 (1): 0115002.
- Li Wenhong, Wu Zhixiang, Wang Ruiwen, *et al.*. Research on the method of calibration of cu in soil by single pulse laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(12): 123002.
李文宏, 武志翔, 王芮雯, 等. 土壤中铜的单脉冲LIBS定标方法研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(12): 123002.
- Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of heavy metals in water based on support-vector-machine regression [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(3): 0330002.
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 基于支持向量机回归的水体重金属激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. *光学学报*, 2013, 33 (3): 0330002.
- Shi Huan, Zhao Nanjing, Wang Chunlong, *et al.*. Measurement of trace heavy metal zinc in water by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(1): 013003.
石 焕, 赵南京, 王春龙, 等. 应用激光诱导击穿光谱测量水体中痕量重金属锌[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(1): 013003.
- Marcos-Martinez D, Ayala J A, Izquierdo-Hornillos R C, *et al.*. Identification and discrimination of bacterial strains by laser induced breakdown spectroscopy and neural networks [J]. *Talanta*, 2011, 84(3): 730-737.
- Gottfried J L. Influence of metal substrates on the detection of explosive residues with laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl Opt*, 2013, 52(4): B10-B19.
- Qi L, Sun L, Cong Z, *et al.*. Double-pulse remote laser-induced breakdown spectroscopy analysis of magnesium alloys [J]. *Journal of Computer and Communications*, 2013, 1(7): 36-39.
- Kim G, Kwak J, Choi J, *et al.*. Detection of nutrient elements and contamination by pesticides in spinach and rice

- samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(3): 718–724.
- 12 Xu Yuan, Yao Mingyin, Liu Muhua. Detection of Na in milk samples by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of optoelectronics·Laser*, 2013, 24(5): 1032–1036.
徐媛, 姚明印, 刘木华. 激光诱导击穿光谱检测牛奶中的Na元素[J]. *光电子·激光*, 2013, 24(5): 1032–1036.
- 13 Scholtes-Timmerman M, Heddes C, Noort M, *et al.*. Determining spatial sodium distribution in fresh and aged bread using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy Europe*, 2013, 3(25): 6–10.
- 14 Lei W, Motto-Ros V, Boueri M, *et al.*. Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh potatoes[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(9): 891–898.
- 15 Chen Tianbing, Yao Mingyin, Liu Muhua, *et al.*. Analysis of the Pb element in gan nannavel orange based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(10): 101406.
陈添兵, 姚明印, 刘木华, 等. 脐橙含铅量的激光诱导击穿光谱检测实验研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(10): 101406.
- 16 Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. GB 5009.12–2010. National food safety standard determination of lead in food [S]. Beijing: China Standard Press, 2010.
国家质检总局. GB 5009.12–2010. 食品安全国家标准食品中铅的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- 17 NIST Atomic Spectra Database Lines Form [OL]. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.